第３講　水素原子モデル

1

$+Ze$（Z：原子番号）の電荷をもつ原子核の周りを，原子核から r の位置にあって，$-e$ の電荷，m の質量をもつ電子１個が，クーロン力 kZe^2/r^2 を受けて運動する水素類似原子（$Z \geqq 2$，例えば，$Z=2$ の時はヘリウムイオン）は，原子の構成ばかりでなく電子の状態とエネルギーにおいても，水素原子（$Z=1$）に類似している。定常状態にある原子では，電子の波動性にもとづく物質波（電子波）が定常波をつくって原子を安定化すると考えられ，原子のエネルギーはとびとびの値をとる。電子は速さ v，半径 r の等速円運動を行うとして，原子内の電子の状態とエネルギーについて以下の問いに答えよ。ただし，プランク定数を h とする。

(1)　電子の運動方程式を書き表せ。

(2)　電子波が定常波をつくる条件を示せ。

(3)　定常状態にある水素類似原子の半径を求めよ。

(4)　定常状態にある水素類似原子のエネルギー準位（電子の運動エネルギーと位置エネルギーの和）を求めよ。

(5)　基底状態にある水素原子のイオン化エネルギーを求めよ。

(6)　基底状態にある水素原子が吸収しうる最小のエネルギーを求めよ。

(7)　基底状態にあるヘリウムイオンのイオン半径は水素原子の何倍か。

(8)　ヘリウムイオンから放射される光のうち，水素原子と同じ波長の光はどの準位からどの準位に移る時の光か，対応する水素原子の準位と共にひとつ例をあげよ。

＜ Note ＞

2

He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+}, …のように1個の原子核とただ1個の電子から構成されるイオンを「水素様(よう)イオン」という。水素様イオンはその定常状態の構造が水素原子に類似している。したがって，放出される光子の波長スペクトルについても類似性が見られる。この水素様イオンについて以下の問いに答えよ。ただし，電子の質量を m_e，電気素量を e，真空の誘電率を ε_0，プランク定数を h とする。また，必要に応じて次の数値と表のデータを用いよ。

真空中の光速度 $c=3.00\times10^{8}$ [m/s]　　電気素量 $e=1.60\times10^{-19}$ [C]

プランク定数 $h=6.63\times10^{-34}$ [J·s] $=4.14\times10^{-15}$ [eV·s]

水素原子の量子数 n に対する定常状態のエネルギー E_n^{H}

n	1	2	3	4	5	6	…	∞
E_n^{H} [eV]	−13.6	−3.40	−1.51	−0.850	−0.544	−0.378	…	0

問1　以下の文中の空欄にあてはまる適当な式，記号を記入せよ。

例えば炭素Cの水素様イオンは [(1)] である。一般に原子番号 Z の水素様イオンについて，量子数が n の定常状態のエネルギー $E_n(Z)$ を求めよう。考え方は水素原子の場合と同様であるが，原子核の正電荷が水素原子の場合の Z 倍であることに注意しよう。原子核は電子に比べて非常に重いので，静止しているものとする。

まず，量子数が n の定常状態について，電子の軌道半径を r，速さを v とすると，軌道1周の長さが電子のド・ブロイ波長の n 倍に等しいという量子条件から，

$2\pi r=$ [(2)] …(i)

この(i)式，および電子に働く遠心力と電気力とのつり合いの式である

$$\frac{m_e v^2}{r}=\frac{\boxed{(3)}}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\quad\cdots\text{(ii)}$$

から v を消去すると，定常状態の軌道半径として，

$r=$ [(4)] …(iii)

一方，r を用いて電子の位置エネルギー U を表すと $U=$ [(5)] である。また，電子の運動エネルギー $K=\dfrac{m_e v^2}{2}$ は，(ii)式から，r を用いて，$K=$ [(6)] と表せる。よって，電子の全エネルギー $E_n(Z)$ は r を用いて，

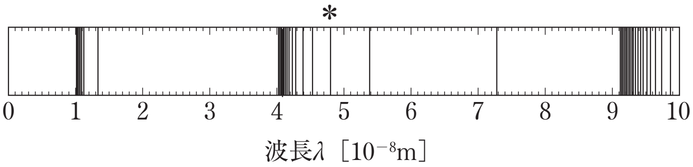
$E_n(Z)=U+K=$ [(7)] …(iv)

(iv)式中の r に(iii)式を代入して r を消去すれば，結局 $E_n(Z)=$ [(8)] となる。したがって，原子番号 Z の水素様イオンの定常状態のエネルギーは，対応する水素原子の定常状態のエネルギーの [(9)] 倍である。

また，原子番号 Z の水素様イオンが，量子数が n の定常状態から m の定常状態に移るときに放出される，光子の波長の逆数は $1/\lambda=$ [(10)] と表せる。

＜ Note ＞

問2　ある1種類の水素様イオンから放出される光子を測定したところ，右図のような波長スペクトルが得られた。（なお，強度が小さい線も同じ強度に見えるように修正してある。）ところどころにスペクトル線が集中して重なっているが，これはどのような理由によるものか。問1の結果を用いて定性的に説明せよ。



問3　図のスペクトルから，この水素様イオンの元素名を判定せよ。

問4　図で＊を記したスペクトル線は，問3で特定されたイオンがどの定常状態からどの定常状態に移るときに放出された光子に対応するものか。量子数で答えよ。

問5　この水素様イオンの量子数$n=2$の定常状態にあった電子を，原子核から完全に引き離し，1個の原子核と1個の自由な電子にするために最低限必要なエネルギー［eV］を求めよ。

＜ Note ＞

第３講　確認テスト

水素原子は陽子のまわりを１つの電子が回る原子である。この原子のエネルギー準位について考えてみよう。電荷 $+e$ の静止している陽子のまわりを回る電荷 $-e$，質量 m の電子の運動を半径 r，速さ v の等速円運動と仮定する。文章中の $\boxed{\quad\quad}$ の中に入れるべき正しい答を，それぞれの選択肢の中から選べ。ここで，k_0 は静電気力の真空中での比例定数，h はプランク定数である。

この円運動において，電子に陽子から静電気力が働いているので電子の運動方程式は次の式になる。

$$\boxed{\ (1)\ } = k_0\frac{e^2}{r^2} \qquad [1]$$

また，電子の運動エネルギー K は速さ v を用いて $K=\boxed{\ (2)\ }$ と表せる。

$\boxed{\ (1)\ }$の選択肢

①　mrv　　②　mrv^2　　③　$m\dfrac{v}{r}$　　④　$m\dfrac{v^2}{r}$

$\boxed{\ (2)\ }$の選択肢

①　mv　　②　mrv　　③　mv^2　　④　$\dfrac{1}{2}mv^2$

電子の静電気力の位置エネルギー U は，電子が陽子から無限の遠方にある場合をゼロとすると，距離 r の位置では負の値をとり，$U=\boxed{\ (3)\ }$ となる。水素原子の電子の力学的エネルギー E は $E=K+U$ となる。式［1］を用いて，E から v を消去し，E を円運動の半径 r の関数として表すと

$$E=\boxed{\ (4)\ } \qquad [2]$$

となる。

$\boxed{\ (3)\ }$の選択肢

①　$-k_0\dfrac{e}{r}$　　②　$-k_0\dfrac{e^2}{r}$　　③　$-k_0\dfrac{e^2}{2r}$　　④　$-k_0\dfrac{2e^2}{r}$

$\boxed{\ (4)\ }$の選択肢

①　$-k_0\dfrac{e^2}{r}$　　②　$-k_0\dfrac{e^2}{2r}$　　③　$k_0\dfrac{e^2}{2r}$　　④　$-k_0\dfrac{2e^2}{r}$

以上は古典論（19 世紀までの理論）によるが，このままではいくつかの困難が存在し，原子模型は不完全であった。そこで 1913 年，ボーアは量子条件というものを導入し，水素原子の模型を完成させた。ボーアによれば，定常状態における水素原子の模型では次の条件が満たされなければならない。

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad [3]$$

ここで，n は正の整数である。式［1］と［3］を用いて軌道半径 r を n の関数として表すと

$$r = \boxed{(5)}\, n^2 \qquad [4]$$

となる。また，式［2］と［4］よりエネルギー E も n の関数として表すことができ

$$E_n = \boxed{(6)}\, \frac{1}{n^2} \qquad [5]$$

のようになる。式［4］と［5］により，水素原子の電子の軌道半径やエネルギーはとびとびの値をもつことになる。式［5］で $n=1$ に対応する最低のエネルギー準位の E_1 の値は，数値を入れて計算すると -13.6 [eV] になる。

$\boxed{(5)}$ の選択肢

① $\dfrac{h^2}{2\pi^2 k_0 m e^2}$　② $\dfrac{h^2}{4\pi k_0 m e^2}$　③ $\dfrac{h^2}{4\pi^2 k_0 m e^2}$　④ $\dfrac{h^2}{\pi^2 k_0 m e^2}$

$\boxed{(6)}$ の選択肢

① $\dfrac{h^2}{2\pi^2 k_0 m e^2}$　② $\dfrac{h^2}{4\pi^2 k_0 m e^2}$　③ $-\dfrac{4\pi^2 k_0^2 m e^4}{h^2}$　④ $-\dfrac{2\pi^2 k_0^2 m e^4}{h^2}$

第３講　解答

1

(1)　$m\dfrac{v^2}{r}=k\cdot\dfrac{Ze^2}{r^2}$

(2)　$\dfrac{h}{mv}\times n=2\pi r$　　$(n=1,\ 2,\ \cdots)$

(3)　$r_n=\dfrac{h^2}{4\pi^2mkZe^2}\cdot n^2$

(4)　$E_n=-\dfrac{2\pi^2m(kZe^2)^2}{h^2}\cdot\dfrac{1}{n^2}$

(5)　$\dfrac{2\pi^2m(ke^2)^2}{h^2}$

(6)　$\dfrac{3\pi^2m(ke^2)^2}{2h^2}$

(7)　$\dfrac{1}{2}$倍

(8)　ヘリウムの $n=4$ から $n=2$ の遷移と，水素の $n=2$ から $n=1$ の遷移

2

問１　(1)　C^{5+}　(2)　$\dfrac{nh}{m_{\mathrm{e}}v}$　(3)　Ze^2　(4)　$\dfrac{\varepsilon_0h^2n^2}{\pi Ze^2m_{\mathrm{e}}}$

(5)　$-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0r}$　(6)　$\dfrac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0r}$　(7)　$-\dfrac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0r}$　(8)　$-\dfrac{Z^2e^4m_{\mathrm{e}}}{8\varepsilon_0{}^2h^2n^2}$

(9)　Z^2　(10)　$\dfrac{Z^2e^4m_{\mathrm{e}}}{8\varepsilon_0{}^2h^3c}\left(\dfrac{1}{m^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$

問２　原子から放出される光は，ある第 n 励起状態からよりエネルギーの低いある第 m 励起状態または基底状態へ遷移するときに生じるグループの系列に分類されるが，問１(10)の結果より，ある固定された m に対して n の値が大きくなると，波長の変化が小さくなって，スペクトル線が集中することになる。

問３　リチウム（Li^{2+}）

問４　量子数 $n=5$ から $m=2$ への遷移

問５　30.6eV

第3講　確認テスト

【解答】

(1)　④　(2)　④　(3)　②　(4)　②　(5)　③　(6)　④

【解説】

(1)　円運動の方程式は

$$\underline{m\frac{v^2}{r}}=k_0\frac{e^2}{r^2}\qquad \text{—— [1]}$$

(2)　電子の運動エネルギーは

$$K=\underline{\frac{1}{2}mv^2}$$

(3)　位置エネルギーは

$$U=(-e)\times k_0\frac{e}{r}=\underline{-k_0\frac{e^2}{r}}$$

(4)

$$E=K+U=\frac{1}{2}mv^2-k_0\frac{e^2}{r}=\frac{1}{2}\cdot\frac{k_0e^2}{r}-\frac{k_0e^2}{r}=\underline{-\frac{k_0e^2}{2r}}\qquad \text{—— [2]}$$

（$\frac{1}{2}mv^2$ → [1]式を用いて変形）

(5)

$$mvr=\frac{h}{2\pi}\cdot n\qquad \text{—— [3]}$$

[1]÷[3] より

$$v=\frac{k_0e^2}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)\cdot n}$$

これを [3] へ代入して

$$r=\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)\cdot n}{mv}=\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\cdot n^2}{mk_0e^2}=\underline{\frac{h^2}{4\pi^2mk_0e^2}}\times n^2\qquad \text{—— [4]}$$

(6)　$E=-k_0\frac{e^2}{2r}$ の r に [4] を代入して

$$E_n=\underline{-\frac{2\pi^2mk_0{}^2e^4}{h^2}}\cdot\frac{1}{n^2}$$